

Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 53-17407

Laid-Open Date: February 17, 1978

Application No.: 51-91463

Date of Application: July 30, 1976

Applicant: Kansai Paint Co., Ltd.

TITLE: METHOD FOR MANUFACTURING PLANOGRAPHIC
PRINTING PLATE MATERIAL

The present invention relates to a novel method for manufacturing a planographic printing plate material which comprises a lipophilic substrate having a hydrophilic layer formed on a surface thereof.

There is provided a method for manufacturing a planographic printing plate material, in which a system formed by a surface of a lipophilic substrate contacting a hydrophilic radical polymerizable compound is irradiated with active light to form a hydrophilic layer on the surface, the lipophilic substrate comprising as a main component a lipophilic resin having a double bond of carbon and/or a hydrogen group bonded to tertiary carbon in a total amount of 0.05 mol/kg.

①日本国特許庁
公開特許公報

①特許出願公開
昭53—17407

⑤Int. Cl.².
G 03 F 7/02

識別記号

⑥日本分類
116 A 424

庁内整理番号
7447—27

④公開 昭和53年(1978)2月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④平版印刷用版材料の製造方法

①特 願 昭51—91463
②出 願 昭51(1976)7月30日
⑦発 明 者 中山博之
平塚市東八幡4丁目17番1号
関西ペイント株式会社技術本部
内
同 加藤晃

平塚市東八幡4丁目17番1号
関西ペイント株式会社技術本部
内
②発 明 者 土屋益男
平塚市東八幡4丁目17番1号
関西ペイント株式会社技術本部
内
①出 願 人 関西ペイント株式会社
尼崎市神崎365番地

明 細 書

1. 発明の名称

平版印刷用版材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 炭素—炭素2重結合および(または)第8級炭素に結合した水素基の総量を 0.05mole/Kg 以上有する親油性樹脂を主成分とする親油性基材表面を、親水性ラジカル重合性化合物と接触させた系に活性光線を照射して、該表面に親水性層を形成させることを特徴とする平版印刷用版材料の製造方法。

2. 親水性ラジカル重合性化合物は、(メタ)アクリル酸類、(メタ)アクリル酸エステル類、ビニル化合物類、スチレンスルホン酸類、マレイン酸類、マレイミド類および(メタ)アクリルアミド類である特許請求の範囲第1項記載の平版印刷用版材料の製造方法。

8. 発明の詳細な説明

本発明は、表面に親水性層を有する親油性基材からなる平版印刷用版材料の新規な製造方法に関する。

従来、平版印刷用版材料として、たとえば砂目立または陽極酸化法などにより保水性を付与した金属板に親油性感光性組成物を塗布したものが一般に使用されていた。しかし、このような平版印刷用版材料は製造工程が複雑で、従って高価であり、さらに製版工程においてもリスフィルム作成工程、現像工程などの熟練を要する工程が多くあり印刷作業を困難にしていた。

このような事情から、製造が容易で、かつ画像を変換して得られる電気的信号による直接的製版に供し得る平版印刷用版材料およびその製版方法が提供されている(例えば特開昭56—124708)。すなわち、親油性樹脂類を主成分とする親油性基材の表面にコロナ放電して該基材表面に親水性層を形成させた平版印刷用版材料であり、該材料を機械的方法、熱的方法、電気的方法などによって

画像部にあたる表面の親水性層を選択的に破壊して直接製版する方法である。該版材料は製造の容易さ、製版の容易さ、画像の再現性の良さなど種々の特長を有するが、コロナ放電により得られる親油性基材表面の親水性層の親水性が若干不足しているため、簡易オフセット印刷用版材料程度の耐刷性（数千枚以下）しかないこと、使用し得るインキの種類がかなり限定されることなどの難点を有していた。

本発明者は、前記と同様の製造の容易さ、製版の容易さ、画像の再現性の良さなどの特長を有し、かつ親水性層の親水性が良く、印刷適性のすぐれた平版印刷用版材料の製造方法について鋭意検討を重ねた結果、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、炭素-炭素²重結合および（または）第8級炭素に結合した水素基^との総量を 0.05 mol/kg 以上有する親油性樹脂を主成分とする親油性基材表面を、親水性ラジカル重合性化合物と接触させた系に活性光線を照射して、該表面に親水性層を形成させることを特徴とする平

1,2-ジ置換オレフィンの単独あるいは共重合体、該1-置換オレフィンおよび（または）該1,2-ジ置換オレフィンとメタクリル酸、メタクリル酸エステル、メタクリロニトリル、イソブテンなどの1,1-ジ置換オレフィンとの共重合体などの分子中に第8級炭素に結合する水素を有する線状高分子または三次元高分子類などがあげられる。

これらの親油性樹脂は、単独または混合して用いられるが、その際、分子中に含まれる炭素-炭素²重結合および（または）第8級炭素に結合した水素基^との総量が 0.05 mol/kg 以上、好ましくは 0.1 mol/kg 以上であることが必要である。この総量が 0.05 mol/kg 未満の親油性樹脂では、親水性ラジカル重合性化合物の活性光線の照射による付加量が不足し、表面の親水性が不十分である。

これらの親油性樹脂類には、顔料、充てん剤、硬化剤、可塑剤、染料などを添加し分散させることができる。

親油性樹脂類を用いて定形の親油性基材を製造

版印刷用版材料の製造方法に係わるものである。

本発明において用いられる親油性樹脂類としては、印刷時に使用する平版印刷用インキに対して充分な感脂性を有し、かつ親水性ラジカル重合性化合物が活性光線の照射により付加し得るものが用いられる。具体的には、たとえばポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリペンタジエンなどのジエン系単独重合体；ブタジエン、イソブレン、ペンタジエンなどのジエン系単量体を一成分系とするスチレン、（メタ）アクリル酸エステルあるいは（メタ）アクリロニトリルなどとの二元または多元共重合体；不飽和ポリエステル；不飽和ポリエポキシド；不飽和ポリアミド；不飽和ポリアクリル；高密度ポリエチレン；などの分子中に炭素-炭素²重結合を有する線状高分子または三次元高分子類、さらに、スチレン、プロピレン、塩化ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸エステル、アルキルビニルエステル、ビニルカルバゾールなどの1置換オレフィンおよび（または）マレイン酸、フマル酸、クロトン酸などの

するには、通常それらをシート状に成形する。シート状に成形するには、加熱して軟化、熔融せしめた状態で、押出し法などで製膜する方法を用いることもできるが、一般には適当な溶媒もしくは分散媒または液状ビニル単量体等に溶解、分散せしめられ液状とされたそれらの親油性樹脂類もしくは粉末状の親油性樹脂類をシート状支持体の表面に塗布、散布し必要ならばさらに硬化架橋処理を施して被膜を形成させる。活性光線の照射は各種重合体分子間の架橋結合生成をも促進する作用を有するから、この硬化処理は必ずしも他の目的で適用されるほど完全ならしめておくことを要しない。支持体としては、たとえば紙、プラスチックシート、金属箔などが用いられる。

皮膜状とするときの親油性樹脂の層の厚さは、通常 $5 \sim 800$ ミクロンとし、好ましくは塗布もしくは散布による場合は $8 \sim 40$ ミクロン、支持体を用いないで製膜する場合は $50 \sim 200$ ミクロンの範囲とする。支持体を有しないものの場合には、製膜後にシート状の支持体を積層することも

できる。

また、本発明で用いられる親水性ラジカル重合性化合物とは、単独重合物が水または電解質水溶液に溶解及び（または）水または電解質水溶液中にて少なくとも10%以上の膨潤性を示す化合物であり、さらに単独でまたは光増感剤と共存することによってその吸収波長領域の光照射によりラジカル付加反応を惹起するものである。例えば、（メタ）アクリル酸類、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート（ポリエチレングリコールの分子量は800以上）、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、8-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（ポリエチレングリコールの分子量は800以上）、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-ジメチ

ルアミノ（メタ）アクリレート、2-スルホエチル（メタ）アクリレート、8-スルホプロピル（メタ）アクリレート、2-リッ酸エチレン（メタ）アクリレート、2-リン酸-1-クロロメチルエチレン（メタ）アクリレート、などの（メタ）アクリル酸エステル類； α -ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、N-ビニルピペリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドンなどのビニル化合物類；スチレンスルホン酸類、（無水）マレイン酸、メチル（無水）マレイン酸、フェニル（無水）マレイン酸などのマレイン酸類；マレイミド、メチルマレイミド、フェニルマレイミドなどのマレイミド類；（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N,N-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルホルモリン、N-プロピ

ルオキシ（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド類があげられる。これらのうちの1種または2種以上を併用して用いられる。

親水性ラジカル重合性化合物は次のものと併用することも出来る。例えば、活性光線による付加を促進するための10重量%以下の光増感剤、親水性および共重合性を調節するための50重量%以下のスチレン、ビニルトルエン、（メタ）アクリル酸エステルなどの一般のラジカル重合性化合物、親油性基材との均一な接触を向上させるための80重量%以下のアルコール系、エステル系、ケトン系、エーテル系、芳香族系などの溶剤、増粘剤としての20重量%以下のポリビニルアルコール、セルロース誘導体、などの水溶性高分子などがあげられる。親水性ラジカル重合性化合物と上記物質との併用において、親水性ラジカル重合性化合物は全体の4重量%以上含有することが必

要であり、4重量%未満であると親油性基材の表面に充分な親水性層を付与できなくなる。

本発明で用いられる光増感剤は、三重項エネルギーが50 kcal/mol以上の三重項増感剤または活性光線によって遊離ラジカルを生成するものであり、公知のものが用いられる。例えば、ベンゾインエーテル類、アゾビスイソブチロニトリル、チウラム化合物などの如く単独で光により遊離ラジカルを発生するもの、ベンゾフェノン、アセトフェノンなどの如く他分子の活性水素を引き抜くことにより遊離ラジカルを発生せしむるもの、又は塩化第二鉄などの光酸化還元系、ミヒラーケトンなどがあげられる。

親油性基材に親水性ラジカル重合性化合物を接触させるには、公知の方法がとられる。例えば、親水性ラジカル重合性化合物又はその溶液中に親油性基材を浸漬するか、親油性基材に親水性ラジカル重合性化合物又はその溶液を塗布すること、又は塗布したものを乾燥することによって可能である。また、親油性基材上で親水性ラジカル重合

性化合物を溶解させてもよい。さらに、親水性ラジカル重合性化合物蒸気中に親油性基材を挿入してもよい。

ここで、親水性ラジカル重合性化合物またはその溶液は処理すべき親油性基材を溶解しないものを用いる。すなわち、本発明は固相である親油性基材が気相、液相あるいは固相である親水性ラジカル重合性化合物層と非混合的に接触した面において、活性光線に起因するエネルギー移動および(又は)活性種の物質移動が生じて、親油性基材の表面が親水化するところに大きな特徴がある。

反応のエネルギー源となる活性光線は250nm〜7000nmの範囲の波長を用いることが望ましく、親油性基材の劣化を伴わない波長領域であればさらに望ましい。その光源としては、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、けい光ランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、タングステン白熱灯、太陽光などの中から選択されたものを用いる。照射は、親油性基材を透過して、または親水性ラジカル重合性化合物を透過して、もしくはその両方か

ら直接、ないしは透光性の器壁を透過して行なり。光の照射の所要時間は、目的とする親水化度及び使用する光源により異なるが、通常数秒〜24時間である。

表面親水化処理された親油性基材は、水、アルコール、ケトン、エステル、などの親油性基材の非溶媒で洗浄することにより未反応の親水性ラジカル重合性化合物及び(または)親油性基材と結合していない重合物と分離することができる。さらに水、あるいは稀薄質水溶液との接触時間を長くすることによって、親水性ラジカル重合性化合物の付加物が脱離することなく、親水性を向上させることも可能である。

本発明によって得た平版印刷用版材料を用いて平版印刷用刷版の製版を行なう方法は、画線部にあたる表面の親水性層を選択的に破壊し、親油性基材の本体を露出せしめ得る方法であればとくに限定されることはなく、たとえば機械的方法、熱的方法、などによってこれを行なうことができる。機械的方法としては、具体的にはたとえば親水性

層に接触させた針状の超音波振動子を走査しつつ画線部において超音波振動させることによって行なうことができる。熱的方法としては、たとえば熱ペンを接触させ、またはレーザービームにより無接触的に走査することによって選択的加熱を行なう。

本発明製造方法による平版印刷用版材料は、きわめて簡便に製造されるものであるにかかわらず、平版オフセット印刷用マスター版として十分な画像の再現性、耐刷性、インキ適性などの印刷適性を有しており、さらに、画像を変換して得られる電気的信号により直接的にマスター版が得られるので製版工程が非常に簡易であり、かつ電送により遠隔地にも迅速にマスター版を作ることが出来るなどの数多くのすぐれた特徴を有するものである。

つぎに実施例をしかけて、さらに具体的に本発明を説明するが、これによって本発明の特許範囲は制限されるものではない。

実施例 1

1. 4-重合型ポリブタジエン(日本ゼオン株式会社、商品名「LCB-150」、数平均分子量約5500) 100gをミネラルスピリット800gに溶解し、さらに金属コバルトとして0.15g相当のナフテン酸コバルトを添加して組成物とした。この組成物を、厚さ0.15mmのアルミニウム板の片面に、厚さ40ミクロンの層を形成し得るように塗布し、溶剤の揮発後、170〜180℃、80分間の加熱により硬化させて親油性基材Aを得た。

親油性基材Aのポリブタジエンの面に、アクリルアミド40g、ベンゾフェノン2g、メタノール60gからなる溶液を塗布後20分間乾燥し、アクリルアミドの層(約2μ)を通して5cmの距離から高圧水銀灯(200W)で5分間照射後、水で洗滌し、親水性層を有する親水性基材A(版材料A)を得た。

この版材料Aを80cm/secの速度で移動させながら、アルゴンレーザー装置(出力280mW)の波長4880Åのレーザー光を直径2ミクロンに

集束して垂直に照射し、平行直線状の軌跡を描かせ親水性層を破壊して刷版とした。卓上式オフセット輪転印刷機にこの刷版を装着し、グリセリン2重量%含有させた水を湿し水として試刷した結果、10本/冊の解像性と、80000通しの耐刷性とが認められた。

実施例2

A B S樹脂(商品名「カネエースS-10」鎌湖化学工業株式会社製造)50g、トルエン450gからなる溶液を厚さ150μのポリエステルフィルムの片面に塗布し、溶媒を揮発させて厚さ80μの層を形成し親油性基材Bを得た。

親油性基材BのA B S樹脂面にアセトフェノン4gとN,N-ジメチルアクリルアミド94gとからなる溶液を塗布し、N,N-ジメチルアクリルアミドの層(約8μ)を通して5cmの距離から高圧水銀灯(200W)で2分間照射後、水で洗滌し、親水性層を有する親^水性基材B(版材料B)を得た。

この版材料Bを実施例1と同様にレーザー装置

で製版後、オフセット試刷を行なった結果、実施例1と同様の結果を得た。

実施例3

後記方法によって製造された不飽和性アクリル樹脂溶液A(樹脂分含量25重量%)400gにα,α-アゾビスイソブチロニトリル8gとベンゾフェノン4gとを添加して得た親油性基材形成用組成物を、厚さ0.15mmのアルミニウム板の片面に塗布し、110~120℃、10分間の加熱により硬化させて厚さ10ミクロンの層を形成し親油性基材Cを製造した。

親油性基材Cの不飽和アクリル樹脂面に2-リッ酸エチレンメタクリレート40gとメタノール80gからなる溶液を塗布し、2-リッ酸エチレンメタクリレートの層(約4μ)を通して5cmの距離から高圧水銀灯(400W)で2分間照射後、水とメタノールの1:1混合溶液で洗滌し、親水性層を有する親^水性基材C(版材料C)を得た。

この版材料Cを実施例1と同様にレーザー装置で製版後、オフセット試刷を行なった結果、実施

例1と同様の結果を得た。

不飽和性アクリル樹脂溶液Aの製造方法

反応容器中のトルエン25部(重量部を表す。以下同じ)、メチルエチルケトン(MEK)25部の混合液に、その沸とう温度を維持しながら、窒素ガス気流中で、メタクリル酸-ノブチル20部、メタクリル酸メチル15部、アクリル酸15部、α,α-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.5部の混合液を100分を費して滴下し、そのまま100分間、さらにAIBNの5重量%MEK溶液5部を追加してから60分間重合を進行させた。つぎにハイドロキノン0.1重量部を含むメタクリル酸グリシジル25部およびテトラエチルアンモニウムプロマイドの20%メタノール溶液25部を添加し、空気と接触させながら100℃で附加反応を行なわせ、約2時間を要して樹脂分の価価が70に至ったときに急冷して反応を停止させた。最後にトルエン/MEK等量混合液を用いて樹脂分含量を25重量%に調整した。

実施例4

厚さ0.1mmのポリプロピレンフィルムを無水マレイン酸の結晶した温箱の穴部にとりつけ、60℃に昇温した無水マレイン酸蒸気と接触させ、フィルム面より8cmの温箱の外部から高圧水銀灯(400W)で10分間照射後、フィルムを24時間上水に浸漬し、親水性を有するポリプロピレンフィルム(版材料D)を得た。

この版材料Dを実施例1と同様にレーザー装置により製版後、オフセット試刷を行なった結果、実施例1と同様の結果を得た。

特許出願人 関西ペイント株式会社